

УДК 544.723.001.575

# ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ НА ДИНАМИКУ СОРБЦИИ ВРЕДНОЙ ПРИМЕСИ

д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ, О.Н. МУРАШКЕВИЧ  
(Полоцкий государственный университет)

В работе развит теоретико-вероятностный подход к математическому моделированию динамической сорбционной активности в линейной части изотермы. В его рамках соответствующее уравнение в частных производных, описывающее эволюцию концентрации вредной примеси, не решается, но используется для вычисления начальных и центральных моментов непрерывной случайной величины. В качестве последней фигурирует глубина проникновения примеси в слой сорбента. Определена асимптотика функции распределения при больших временах. Найдена пятая поправка к выделенному в качестве главной части нормальному закону.

Задача динамики сорбции лежит в основе многих химических и природоохранных технологий, связанных с очисткой вредных выбросов. Обычно для моделирования этого процесса используют уравнения математической физики. При этом решают систему дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих кинетику сорбции и баланс поглощаемой примеси. Для линейных изотерм и стандартных краевых условий такая система (см. [1]) сводится к уравнению

$$-\omega'_\xi = e^{-\tau} \left( e^{-\xi} + \int_0^\tau e^\tau d_\tau \omega \right), \quad (1)$$

где  $\omega$  – приведенная концентрация сорбтива;  $\xi$  и  $\tau$  – соответственно безразмерные координата и время, связанные с обычными переменными соотношениями:

$$\xi = \frac{x\beta}{v}; \quad \tau = \beta\gamma t, \quad (2)$$

в которых  $x$  – глубина проникновения в слой поглотителя;  $t$  – время;  $v$  – скорость фильтрации,  $\beta$  и  $\gamma$  – феноменологические постоянные, характеризующие скорость сорбции и ее ресурс [2].

Уравнение (1) имеет единственное решение:

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left( 1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right), \quad (3)$$

согласно которому эволюция концентрации примеси строго детерминирована.

Вместе с тем совершенно очевидно, что элементарный акт сорбции – событие существенно случайное, которое может произойти или не произойти в данном месте, и возможен теоретико-вероятностный подход к его описанию. Координата элементарного акта сорбции  $\xi$  определяется множеством случайных факторов (например, броуновским характером движения молекул), влияние каждого из которых на конечный результат исчезающе мало. В частности, приведенную концентрацию  $\omega(\xi, \tau)$  можно интерпретировать как статистическую вероятность проникновения частиц примеси в поглощающий слой на глубину  $\xi$ . Соответственно  $1 - \omega(\xi, \tau)$  – вероятность поглощения молекулы таким слоем сорбента, а

$$f(\xi, \tau) = \frac{\partial(1 - \omega(\xi, \tau))}{\partial \xi} = -\omega'_\xi(\xi, \tau) \quad (4)$$

является плотностью вероятности элементарного акта сорбции в данном месте или дифференциальной функцией распределения координаты элементарного акта сорбции.

При  $\tau = 0$  из (1), (4) следует

$$f(\xi, 0) = e^{-\xi} = \omega(\xi, 0), \quad (5)$$

что легко интерпретируется. Ибо в начальный момент, когда поглотительный ресурс всех слоев одинаков, убыль примеси в данном слое пропорциональна его толщине и количеству дошедших до него частиц.

Чтобы выяснить, во что эволюционирует (5), установим зависимость от времени нескольких начальных моментов  $v_n(\tau)$ . Начнем с математического ожидания

$$m(\tau) = v_1(\tau) = \int_0^\infty \xi f(\xi, \tau) d\xi, \quad (6)$$

выполнив в (6) интегрирование по частям:

$$U = \xi; \quad V = \int f(\xi, \tau) d\xi = -\omega(\xi, \tau), \quad (7)$$

получим

$$m(\tau) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} -\xi \cdot \omega(\xi, \tau) + J_0(\tau), \quad (8)$$

где

$$J_0(\tau) = \int_0^{\infty} \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (9)$$

Для вычисления  $J_0(\tau)$ , кроме вытекающего из общезначимого смысла соотношения (4), потребуется еще одна (учитывающая специфику модели) связь между  $f(\xi, \tau)$  и  $\omega(\xi, \tau)$ . Подставив (4) в (1) и выполнив дифференцирование по  $\tau$ , получим

$$\omega'_\tau(\xi, \tau) = f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau). \quad (10)$$

С учетом (10) и условия нормировки

$$v_0(\tau) = \int_0^{\infty} f(\xi, \tau) d\xi = 1 \quad (11)$$

найдем

$$J'_0(\tau) = \int_0^{\infty} \omega'_\tau(\xi, \tau) d\xi = \int_0^{\infty} f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau) d\xi = v_0(\tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} v_0(\tau) = 1 + 0 = 1.$$

Следовательно

$$J_0(\tau) = \tau + c, \quad (12)$$

где  $c$  – константа интегрирования.

Таким образом, несобственный интеграл в (9) сходится, значит, при  $\xi \rightarrow \infty$  функция  $\omega(\xi, \tau)$  убывает быстрее, чем  $1/\xi$ , и

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} -\xi \cdot \omega(\xi, \tau) = 0.$$

С учетом последнего обстоятельства, а также формул (8), (12) имеет место равенство

$$m(\tau) = \tau + c. \quad (13)$$

Константу интегрирования  $c$  определим с помощью (5), (6)

$$m(0) = c = \int_0^{\infty} \xi e^{-\xi} d\xi = 1. \quad (14)$$

Формулы (13), (14) окончательно определяют зависимость математического ожидания координаты элементарного акта сорбции от времени

$$m(\tau) = \tau + 1. \quad (15)$$

Несмотря на простоту, тривиальной зависимость (15) не является. Рост  $m$  обусловлен исчерпанием поглотительного ресурса лобовых слоев сорбента. Скорость этого процесса определяется графиком поставок сорбтива. И хотя граничное условие стационарно, меняется сам вид функции распределения  $f(\xi, \tau)$ .

Чтобы убедиться в этом, достаточно сосчитать среднеквадратическое отклонение  $\sigma$ :

$$\sigma^2(\tau) = v_2(\tau) - m^2(\tau). \quad (16)$$

Действуя, как и при вычислении  $m$ , получим

$$v_2(\tau) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[ -\xi^2 \cdot \omega(\xi, \tau) \right] + 2J_1(\tau), \quad (17)$$

где

$$J_1(\tau) = \int_0^{\infty} \xi \cdot \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (18)$$

Далее (см. (10), (15)) найдем

$$J_1'(\tau) = \int_0^\infty \xi \omega_\tau'(\xi, \tau) d\xi = \int_0^\infty \xi f(\xi, \tau) + f_\tau'(\xi, \tau) d\xi = v_1(\tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} v_1(\tau) = \tau + 2,$$

отсюда с начальным условием (5) из (18) следует

$$J_1(\tau) = \frac{\tau^2}{2} + 2\tau + 1, \quad (19)$$

т.е. несобственный интеграл (18) сходится. Следовательно,  $\omega(\xi, \tau)$  при больших  $\xi$  убывает быстрее, чем  $\xi^{-2}$ . Поэтому фигурирующий в (17) предел равен нулю и согласно (15)–(17), (19)

$$v_2(\tau) = \tau^2 + 4\tau + 2, \quad \sigma(\tau) = \sqrt{2\tau + 1}. \quad (20)$$

Таким образом, с помощью (1), не решая самого уравнения, можно найти начальные моменты произвольных порядков

$$v_n(\tau) = \int_0^\infty \xi^n f(\xi, \tau) d\xi. \quad (21)$$

Для этого выполним в (21) интегрирование по частям:

$$U = \xi^n, \quad V = \int f(\xi, \tau) d\xi = -\omega(\xi, \tau),$$

$$v_n(\tau) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} -\xi^n \cdot \omega(\xi, \tau) + n \cdot J_{n-1}(\tau), \quad (22)$$

где

$$J_k(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \cdot \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (23)$$

С учетом (10) скорость изменения  $J_k(\tau)$  представим в виде

$$J_k'(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \omega_\tau'(\xi, \tau) d\xi = \int_0^\infty \xi^k f(\xi, \tau) + f_\tau'(\xi, \tau) d\xi = v_k(\tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} v_k(\tau). \quad (24)$$

Подставив (4) в (23) и выполнив  $n$ -кратное интегрирование по частям, найдем начальное условие для уравнения (24)

$$J_k(0) = k!. \quad (25)$$

С помощью (24), (25) вычислим

$$J_k(\tau) = \int_0^\tau v_k(\tau) d\tau + v_k(\tau) - v_k(0) + k!, \quad (26)$$

т.е. несобственный интеграл в (23) сходится. Это значит, что  $\omega(\xi, \tau)$  при больших  $\xi$  убывает быстрее, чем  $\xi^{-n}$ , и предел в (22) равен нулю. Таким образом, (см. (22), (26)) имеет место рекуррентное соотношение

$$\frac{1}{n} \cdot v_n(\tau) = \int_0^\tau v_{n-1}(\tau) d\tau + v_{n-1}(\tau) - v_{n-1}(0) + (n-1)!. \quad (27)$$

При  $\tau = 0$  из него следует  $v_n(0) = n!$ , т.е. последние два слагаемых в (27) взаимно уничтожаются:

$$v_n(\tau) = n \cdot \left[ v_{n-1}(\tau) + \int_0^\tau v_{n-1}(\tau) d\tau \right]. \quad (28)$$

Вместе с условием нормировки (11) соотношение (28) позволяет последовательно определить все  $v_n(\tau)$  до любого номера и заметить общую закономерность [3]:

$$v_n(\tau) = n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l, \quad (n=0, 1, 2, \dots), \quad (29)$$

где  $C_n^l$  — числа сочетаний из  $n$  объектов по  $l$ .

Зная начальные моменты  $\nu_n(\tau)$ , нетрудно найти соответствующие центральные моменты, отвечающие искомому закону распределения  $\xi$ :

$$\mu_n(\tau) = \int_0^{\infty} (\xi - \nu_1(\tau))^n f(\xi, \tau) d\xi. \quad (30)$$

Выполнив под знаком интеграла в (30) биномиальное разложение, получим после интегрирования

$$\mu_n(\tau) = \sum_{i=0}^n (-1)^i C_n^{n-i} \cdot \nu_{n-i}(\tau) \cdot \nu_1^i(\tau). \quad (31)$$

Согласно (20), (15) при  $\tau = 0$  среднеквадратическое отклонение совпадает с математическим ожиданием, как это и должно быть при экспоненциальном распределении случайной величины. Далее  $\sigma$  растет. Это означает, что график  $f(\xi, \tau)$  не смещается как целое по мере отработки слоев продукта. Иными словами, меняется сам вид функции распределения.

Существенно при этом то, что  $\sigma(\tau)$  растет медленнее, чем  $m(\tau)$ . Критическим является условие

$$3\sigma(\tau) \leq m(\tau),$$

по достижении которого патрон из полубесконечного превращается в бесконечный с точки зрения фронта регенерации, ибо левее точки  $\xi = m(\tau) - 3\sigma(\tau)$  в соответствии с правилом « $3\sigma$ » функция  $f(\xi, \tau)$  практически не отличается от нуля. Такие времена будем называть большими. Согласно (15), (20) наступают они при  $\tau \geq 18$ . Выполнение данного неравенства приводит к новому качеству, так как экстремальность энтропии на всей числовой оси обеспечивается уже не экспоненциальным, а нормальным распределением случайной величины [4]:

$$f(\xi, \tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} f_N(\xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(\tau)}} e^{-\frac{\xi - m(\tau)^2}{2\sigma(\tau)^2}}. \quad (32)$$

В справедливости последних рассуждений можно убедиться и непосредственно, вычислив с помощью (20), (31) асимметрию и эксцесс функции распределения:

$$A(\tau) = \frac{\mu_3(\tau)}{\sigma^3(\tau)} = \frac{6\tau + 2}{2\tau + 1} = \frac{3}{\sigma(\tau)} - \frac{1}{\sigma^3(\tau)}, \quad (33)$$

$$E(\tau) = \frac{\mu_4(\tau)}{\sigma^4(\tau)} - 3 = \frac{9 + 36\tau + 12\tau^2}{2\tau + 1} - 3 = \frac{24\tau + 6}{2\tau + 1} = \frac{12}{\sigma^2(\tau)} - \frac{6}{\sigma^4(\tau)}. \quad (34)$$

Видно, что асимметрия и эксцесс являются бесконечно малыми при  $\tau \rightarrow \infty$ , как это и должно быть в случае нормального распределения случайной величины.

Определим отклонение асимптотического выражения (32) от дифференциальной функции распределения при конечных временах:

$$f(\xi, \tau) = f_N(\xi, \tau) \cdot 1 + \varphi(\xi, \tau), \quad (35)$$

где  $\varphi(\xi, \tau)$  – относительная погрешность, возникающая при замене  $f(\xi, \tau)$  нормальным законом.

Прежде всего, получим уравнение относительно  $\varphi(\xi, \tau)$ . Дифференцирование (10) по  $\xi$  дает

$$f''_{\xi\tau} + f'_{\xi} + f'_{\tau} = 0. \quad (36)$$

Подставив (35) в (36), получим после сокращения на  $f_N(\xi, \tau)$  искомое уравнение

$$\begin{aligned} \varphi''_{\xi\tau} + \varphi'_{\xi} \left[ 1 - \sigma^{-2}(\tau) + \sigma^{-2}(\tau) \xi - m(\tau) + \sigma^{-4}(\tau) \xi - m(\tau)^2 \right] + \varphi'_{\tau} \left[ 1 - \sigma^{-2}(\tau) \xi - m(\tau) \right] + \\ + 1 + \varphi \left[ 3\sigma^{-4}(\tau) \xi - m(\tau) - \sigma^{-6}(\tau) \xi - m(\tau)^3 \right] = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

Выражения в квадратных скобках таковы, что удобно перейти в систему координат, связанную с работающим слоем сорбента, и в качестве характерного размера использовать среднеквадратическое отклонение

$$x(\xi, \tau) = (\xi - m(\tau)) / \sigma(\tau). \quad (38)$$

При этом в (37) останется явная зависимость только от  $x$  и  $\sigma$ :

$$\varphi''_{\xi\tau} + \varphi'_{\xi} [1 - \sigma^{-2}(\tau) + \sigma^{-1}(\tau)x + \sigma^{-2}(\tau)x^2] + \varphi'_{\tau} [1 - \sigma^{-1}(\tau)x] + 1 + \varphi \sigma^{-3}(\tau) [3x - x^3] = 0, \quad (39)$$

т.е. в движущейся системе координат вся эволюция  $\varphi$  обусловлена только изменением  $\sigma$ :

$$\varphi'_{\tau} = \varphi'_x x'_{\tau} + \varphi'_{\sigma} \sigma'_{\tau} = \varphi'_x (-\sigma^{-1} - x\sigma^{-2}) + \varphi'_{\sigma} \sigma^{-1}, \quad (40)$$

где последнее равенство записано с учетом (20).

Согласно (38) также имеет место равенство

$$\varphi'_{\xi} = \varphi'_x \cdot x'_{\xi} = \varphi'_x \cdot \sigma^{-1}. \quad (41)$$

Подставив (38), (40) и (41) в (39), получим

$$-\varphi''_{xx} [\sigma^{-2} + x\sigma^{-3}] + \varphi''_{x\sigma} \sigma^{-2} + \varphi'_x [-2\sigma^{-3} + 2x^2\sigma^{-3} + x\sigma^{-2}] + \varphi'_{\sigma} [\sigma^{-1} - x\sigma^{-2}] = 1 + \varphi \sigma^{-3} [x^3 - 3x]. \quad (42)$$

Решение (42) удобно искать в виде

$$\varphi(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n(x(\xi, \tau))}{\sigma^n(\tau)}, \quad (43)$$

где  $\varphi_n(x)$  – некоторые функции, подлежащие определению. Подставив (43) в (42) и сгруппировав слагаемые одинаковых порядков по  $\sigma^{-1}$ , приравняем их по отдельности нулю

$$\left. \begin{aligned} \sigma^{-3} & \left| \begin{aligned} -\varphi''_1 + x\varphi'_1 - \varphi_1 &= x^3 - 3x; \\ \sigma^{-4} & \left| \begin{aligned} -\varphi''_2 + \varphi'_2 x - 2\varphi_2 &= \varphi_1 x^3 - 4x - \varphi'_1 2x^2 - 3 + x\varphi''_1; \\ \sigma^{-5} & \left| \begin{aligned} -\varphi''_3 + \varphi'_3 x - 3\varphi_3 &= \varphi_2 x^3 - 5x - \varphi'_2 2x^2 - 4 + x\varphi''_2; \\ \sigma^{-6} & \left| \begin{aligned} -\varphi''_4 + \varphi'_4 x - 4\varphi_4 &= \varphi_3 x^3 - 6x - \varphi'_3 2x^2 - 5 + x\varphi''_3; \\ \dots & \dots \\ \sigma^{-n-2} & \left| \begin{aligned} -\varphi''_n + \varphi'_n x - n\varphi_n &= \varphi_{n-1} (x^3 - (n+2)x) - \varphi'_{n-1} (2x^2 - n-1) + x\varphi''_{n-1}. \end{aligned} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Полученная бесконечная система обыкновенных дифференциальных уравнений позволяет развить итерационную процедуру, основанную на подстановке решения предыдущего уравнения в правую часть следующего. Из этого, а также структуры первого уравнения следует, что функции  $\varphi_n(x)$  являются полиномами, старшая степень которых кратна трем:

$$\varphi_n(x) = \sum_{k=0}^{3n} c_{nk} x^k, \quad (45)$$

где  $c_{nk}$  – неизвестные числовые коэффициенты.

Полезно также учесть, что согласно (43), (33)...(35) полиномы  $\varphi_{2n-1}(x)$  содержат только нечетные степени  $x$  и дают вклад в асимметрию  $f(\xi, \tau)$ . В противном случае они бы давали вклад и в эксцесс, который, однако, не содержит нечетных степеней  $\sigma^{-1}$  (см. (34)). Аналогично  $\varphi_{2n}(x)$  являются четными функциями  $x$  и обеспечивают эксцесс  $f(\xi, \tau)$ :

$$\varphi_{2n-1}(x) = \sum_{k=0}^{3n-2} c_{2n-1, 2k+1} x^{2k+1}; \quad \varphi_{2n}(x) = \sum_{k=0}^{3n} c_{2n, 2k} x^{2k}. \quad (46)$$

Выполнив дифференцирование и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях  $x$  в левой и правой частях  $n$ -го уравнения системы (44), получим систему линейных алгебраических уравнений относительно искомых  $c_{nk}$ . Однако получаемая таким образом система не определена и имеет бесконечное множество решений, отличающихся значениями одного произвольного параметра. По-видимому, эта неопределенность – следствие дифференцирования (10) при получении (36), что привело к потере информации о граничном условии, использованном при выводе (1) [5]. Чтобы доопределить систему уравнений относительно  $c_{nk}$ , ее надо дополнить еще одним линейно независимым уравнением, для получения которого можно использовать имеющуюся информацию о центральных моментах (см. (29)...(31)).

Развивая теоретико-вероятностный подход к моделированию динамической сорбционной активности, следует обойтись без решения дифференциальных уравнений (44). Тем более что знание всех моментов случайной величины, которые нами уже определены (см. (29)), эквивалентно знанию ее функции

распределения. То есть  $\varphi_n(x)$  с любым номером должна определяться с помощью центральных моментов  $\xi$  без развития итерационной процедуры. Покажем, как это делается.

Фигурирующие в (45) коэффициенты  $c_{nk}$  подберем так, чтобы выполнялись тождества:

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i} \equiv \int_0^\infty \left( \frac{\xi - m(\tau)}{\sigma(\tau)} \right)^i f(\xi, \tau) d\xi, \quad (i = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (47)$$

в левой части которых фигурируют найденные ранее центральные моменты  $\xi$ .

Подставив (32), (35), (43) в (47) и выполнив замену переменной (38), получим

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i} \equiv \int_{-\frac{m(\tau)}{\sigma(\tau)}}^\infty x^i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \left( 1 + \sum_{n=1}^\infty \frac{\varphi_n(x)}{\sigma^n(\tau)} \right) dx. \quad (48)$$

Тождество (47) должно выполняться в любой, в том числе и в бесконечно удаленный, момент времени, удобный для вычисления фигурирующих в (47) несобственных интегралов. При этом на нижнем пределе возникает  $-\infty$ , так как математическое ожидание  $m(\tau)$  координаты элементарного акта сорбции растет со временем быстрее ее среднеквадратического отклонения  $\sigma(\tau)$  (см. (15), (20)). С учетом этого обстоятельства (48) примет вид

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i} \equiv \int_{-\infty}^\infty x^i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \left( 1 + \sum_{n=1}^\infty \frac{\varphi_n(x)}{\sigma^n(\tau)} \right) dx. \quad (49)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $\sigma(\tau)$  в левой и правой частях (49), будем для четных  $i$  получать по одному уравнению относительно всех  $\varphi_n(x)$  с четными номерами, а при нечетных  $i$  – по одному уравнению относительно всех  $\varphi_n(x)$  с нечетными номерами. Меняя  $i$ , можно для любой  $\varphi_n(x)$  записать нужное количество уравнений, достаточное для определения ее коэффициентов. Иными словами, соотношение (49) позволяет вычислять  $\varphi_n(x)$  с любым номером, не пользуясь итерационной процедурой. Например, минуя вычисление  $\varphi_1(x)$ ,  $\varphi_2(x)$ ,  $\varphi_3(x)$  и  $\varphi_4(x)$ , найдем сразу  $\varphi_5(x)$  (см. (46)):

$$\varphi_5(x) = c_{51}x + c_{53}x^3 + c_{55}x^5 + c_{57}x^7 + c_{59}x^9 + c_{5,11}x^{11} + c_{5,13}x^{13} + c_{5,15}x^{15}. \quad (50)$$

Интегралы в правой части (49) при коэффициентах  $c_{5k}$  будут отличны от нуля для нечетных  $i$ . С учетом вида правой части (50) нам потребуется восемь линейно независимых уравнений (49) с нечетными номерами ( $i = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ ). При этом в левой части (49) удобно выделить явную зависимость центральных моментов от  $\sigma(\tau)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1(\tau)}{\sigma(\tau)^1} &= 0, \\ \frac{\mu_3(\tau)}{\sigma(\tau)^3} &= \frac{3}{\sigma(\tau)} - \frac{1}{\sigma(\tau)^3}, \\ \frac{\mu_5(\tau)}{\sigma(\tau)^5} &= \frac{30}{\sigma(\tau)} + \frac{50}{\sigma(\tau)^3} - \frac{36}{\sigma(\tau)^5}, \\ \frac{\mu_7(\tau)}{\sigma(\tau)^7} &= \frac{315}{\sigma(\tau)} + \frac{2415}{\sigma(\tau)^3} + \frac{714}{\sigma(\tau)^5} - \frac{1590}{\sigma(\tau)^7}, \\ \frac{\mu_9(\tau)}{\sigma(\tau)^9} &= \frac{3780}{\sigma(\tau)} + \frac{74340}{\sigma(\tau)^3} + \frac{213192}{\sigma(\tau)^5} - \frac{63792}{\sigma(\tau)^7} - \frac{94024}{\sigma(\tau)^9}, \\ \frac{\mu_{11}(\tau)}{\sigma(\tau)^{11}} &= \frac{51975}{\sigma(\tau)} + \frac{2061675}{\sigma(\tau)^3} + \frac{15758820}{\sigma(\tau)^5} + \frac{21516660}{\sigma(\tau)^7} - \frac{18051220}{\sigma(\tau)^9} - \frac{6653340}{\sigma(\tau)^{11}}, \\ \frac{\mu_{13}(\tau)}{\sigma(\tau)^{13}} &= \frac{810810}{\sigma(\tau)} + \frac{56486430}{\sigma(\tau)^3} + \frac{859999140}{\sigma(\tau)^5} + \frac{3622853520}{\sigma(\tau)^7} + \frac{2150285280}{\sigma(\tau)^9} - \frac{4006270632}{\sigma(\tau)^{11}} - \frac{393371616}{\sigma(\tau)^{13}}, \\ \frac{\mu_{15}(\tau)}{\sigma(\tau)^{15}} &= \frac{14189175}{\sigma(\tau)} + \frac{1584457875}{\sigma(\tau)^3} + \frac{41528877390}{\sigma(\tau)^5} + \frac{356114508750}{\sigma(\tau)^7} + \frac{935959124100}{\sigma(\tau)^9} + \\ &\quad + \frac{58146919740}{\sigma(\tau)^{11}} - \frac{957880837200}{\sigma(\tau)^{13}} + \frac{45599275904}{\sigma(\tau)^{15}}. \end{aligned} \quad (51)$$

Приравняв в упомянутых восьми уравнениях коэффициенты при  $\sigma(\tau)^{-5}$  слева и справа, получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^1 e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^5 e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= -36, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^7 e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 714, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^9 e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 213192, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{11} e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 15758820, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{13} e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 859999140, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{15} e^{-\frac{x^2}{2}} \varphi_5(x) dx &= 41528877390. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Подставив в (52) разложение (50) и выполнив интегрирование по  $x$ , получим записанную в матричной форме систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов  $c_{5,2k+1}$ ,  $k = 0, 1, \dots, 7$

$$A^{(8)} \cdot \begin{pmatrix} c_{51} \\ c_{53} \\ c_{55} \\ c_{57} \\ c_{59} \\ c_{5,11} \\ c_{5,13} \\ c_{5,15} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -36 \\ 714 \\ 213192 \\ 15758820 \\ 859999140 \\ 41528877390 \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Здесь

$$A^{(n)} = \begin{pmatrix} I_1 & \cdot & \cdot & I_n \\ I_2 & \cdot & \cdot & I_{n+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ I_n & \cdot & \cdot & I_{2n-1} \end{pmatrix}, \quad (54)$$

где

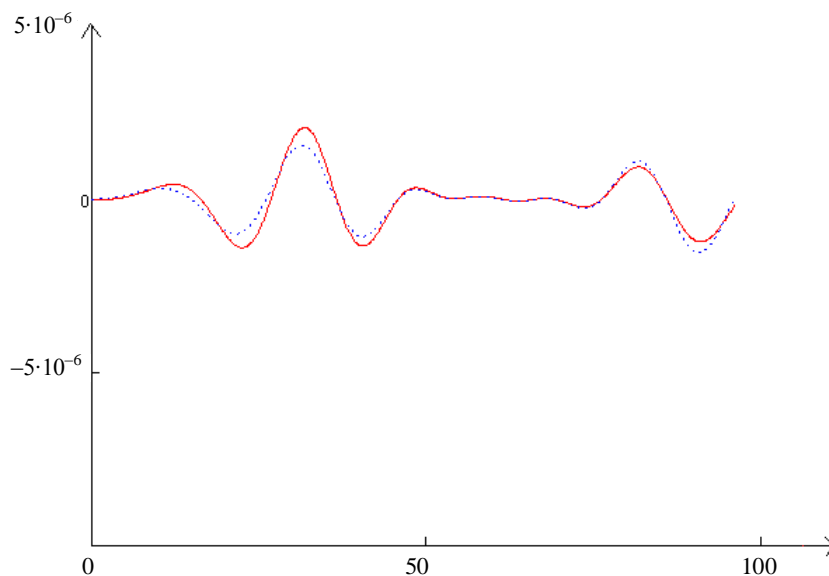
$$I_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2m} e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2m-1), \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (55)$$

Единственным решением (53) является набор чисел:

$$\begin{aligned} c_{51} &= -\frac{487}{256}, & c_{53} &= \frac{630}{53}, & c_{55} &= -\frac{3964}{173}, & c_{57} &= \frac{1360}{93}, \\ c_{59} &= -\frac{508}{141}, & c_{5,11} &= \frac{97}{256}, & c_{5,13} &= -\frac{13}{768}, & c_{5,15} &= \frac{1}{3840}. \end{aligned} \quad (56)$$

Подчеркнем, что система для их получения оказалась определенной, и при этом мы никак не пользовались информацией о  $\varphi_1(x)$ ,  $\varphi_2(x)$ ,  $\varphi_3(x)$  и  $\varphi_4(x)$ . Определяемая формулами (50), (56) пятая

поправка адекватно приближает отклонение  $\Delta_5 = f - f_N(1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$  четвертого приближения  $f_N(1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$  от функции распределения  $f(\xi, \tau)$  (рисунок).



Отклонение  $f(\xi, 60)$  от четвертого приближения (сплошная кривая) и вклад в него поправки пятого порядка по  $\sigma^{-5}$  (пунктир)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ехилевский, С.Г. О формировании квазистационарного профиля концентрации  $\text{CO}_2$  при фильтрации выдыхаемого воздуха через кислородсодержащий продукт регенеративного патрона / С.Г. Ехилевский, С.М. Ткачев // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2008. – № 8. – С. 115–120.
2. Пак, В.В. Об использовании ресурса шахтных респираторов с химически связанным кислородом / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский // Изв. вузов. Горный журнал. – 1996. – № 1. – С. 66–71.
3. Ехилевский, С.Г. Рекуррентные полиномы в моделировании динамической сорбционной активности / С.Г. Ехилевский, В.В. Альховко // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С. Фундаментальные науки. – 2005. – № 4. – С. 110–116.
4. Ехилевский, С.Г. Динамика сорбции активированными углями и закон возрастания энтропии / С. Г. Ехилевский // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С. Фундаментальные науки. – 2006. – № 10. – С. 174–180.
5. Пак, В.В. Математическая модель рабочего процесса изолирующего шахтного респиратора / В.В. Пак, С.Г. Ехилевский, А.Э. Ильинский // Изв. вузов. Горный журнал. – 1994. – № 1. – С. 54–57.

Поступила 23.01.2014

#### ASYMMETRY INFLUENCE TO THE DYNAMICS OF HIGHER-ORDER SORPTION OF HARMFUL IMPURITIES

S. EKHILEVSKIY, O. MURASHKEVICH

*In this paper we developed theoretical probabilistic approach to mathematical modeling of dynamic sorption activity in the linear part of the isotherm. In the framework of the corresponding partial differential equation describing the evolution of pollutant concentrations cannot be solved, but it is used to calculate the initial and central moments of a continuous random variable. In the latter appears as impurity in the depth of penetration of the sorbent bed. The asymptotic behavior of the distribution function at large times is defined. The fifth amendment to the selection as the main part of the normal law is found.*